

УДК 543.08

**СПОСОБ СОВМЕСТНОГО ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХРОМА (VI) И ЖЕЛЕЗА (III)
С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА ПОДГОНКИ КРИВЫХ**

Е.В. Ларионова, Е.В. Заболотская, К.А. Булыгина
Томский политехнический университет
E-mail: evl@tpu.ru

Ларионова Екатерина Владимировна, канд. хим. наук, доцент кафедры экологии и безопасности жизнедеятельности Института неразрушающего контроля ТПУ.

E-mail: evl@tpu.ru

Область научных интересов: анализ объектов окружающей среды, хеометрическая обработка аналитических сигналов, электрохимия.

Заболотская Евгения Викторовна, магистрант гр. 1ЕМ21 Института неразрушающего контроля ТПУ.

E-mail: evl@tpu.ru

Область научных интересов: анализ объектов окружающей среды, хеометрическая обработка аналитических сигналов.

Булыгина Ксения Андреевна, студент гр. 1Е12 Института неразрушающего контроля ТПУ.

E-mail: evl@tpu.ru

Область научных интересов: анализ объектов окружающей среды, хеометрическая обработка аналитических сигналов.

В настоящее время наибольший интерес вызывает определение ионных форм хрома и железа в различных объектах окружающей среды и биомедицинских материалах. Актуальным вопросом является разработка методики совместного определения хрома и железа. В данной работе изучена возможность совместного спектрофотометрического определения хрома (VI) и железа (III) при помощи смешанного реагента (дифенилкарбазида и ортофенантролина). Для выделения индивидуальных сигналов хрома (VI) и железа (III) из совместного контура применяли разрешение методом подгонки кривых. В работе предварительно изучены индивидуальные сигналы комплексов хрома (VI) с дифенилкарбазидом и железа (III) с ортофенантролином. Для адекватного применения метода подгонки кривых в работе подобраны оптимальные математические модели сигналов с учетом предварительной информации об их форме. Правильность определения концентраций с помощью предложенной методики доказывали методом «введено-найдено» для серии смесей с различным соотношением концентраций хрома (VI) и железа (III). Найдено, что погрешность определения концентрации не превышает 11 %. Предлагаемая методика может быть использована для контроля содержания хрома (VI) и железа (III) в природных и сточных водах.

Ключевые слова:

Фотометрический анализ, железо (III), хром (VI), подгонка кривых, моделирование.

В настоящее время возрастает интерес к определению форм хрома и железа в объектах окружающей среды и биомедицинских материалах в связи с различной мобильностью, биодоступностью и токсичными свойствами ионов Cr (III), Cr (VI), Fe (III) и Fe (II). Известно, что хром и железо часто сопутствуют друг другу в объектах различного происхождения. В связи с развитием аналитической химии в направлении экспрессности и компьютеризации методов анализа актуальным является разработка методики совместного определения Cr (VI) и Fe (III) из одной пробы.

В рутинном анализе широкое применение находят спектрофотометрические методы определения хрома (VI) с дифенилкарбазидом ($\lambda_{\max} = 540$ нм) [1] и железа (III) с ортофенантролином ($\lambda_{\max} = 510$ нм) [2]. Спектрофотометрические методики определения хрома (VI) и железа (III) достаточно чувствительны и селективны. Задача совместного определения Cr (VI) и Fe (III) может быть решена с использованием смешанного фотометрического реактива (дифенилкарбазид и ортофенантролин) [3]. Однако спектры поглощения комплексов хрома (VI) и железа (III) перекрываются, поэтому прямое определение концентрации исследуемых веществ невозможно. Для выделения индивидуальных сигналов из сложного спектрофотометрического контура применяют различные математические подходы, такие как метод Фирордта и метод проекции на латентные структуры [3].

В данной работе для разрешения двухкомпонентных спектрофотометрических сигналов применяли метод подгонки кривых. Спектрофотометрические сигналы имеют форму пиков. Метод подгонки кривых заключается в моделировании сложного сигнала как суммы

нескольких модельных пиков. Совпадения экспериментального контура с этой моделью добиваются применением методов оптимизации, где оптимизируемыми переменными служат параметры модели, а критерием оптимизации является минимум отклонения модели от реального контура. Применение метода имеет ряд ограничений, наиболее важные из них следующие: для описания сигнала должны быть выбраны адекватные модели и необходима достоверная априорная оценка ряда параметров отдельных пиков, которые участвуют в общем неразделенном контуре.

Методология метода подгонки кривых разработана и подробно описана в работах [4, 5]. На основе данных работ хемометрической группой Томского политехнического университета была разработана программа Resolution, в которой реализован эффективный алгоритм разрешения на основе гибких адекватных математических моделей аналитического сигнала в виде пика. Для аппроксимации пиков использовали систему модификации и конструирования базовых функций, предложенную в работах [6–8].

Таким образом, целью данной работы является изучение возможности совместного фотометрического определения хрома (VI) и железа (III) со смешанным реактивом (дифенилкарбазид и ортофенантролин) с использованием разрешения перекрывающихся сигналов методом подгонки кривых.

Для исследования возможности совместного определения хрома (VI) и железа (III) были получены их индивидуальные спектры поглощения с дифенилкарбазидом и ортофенантролином и в их смеси в присутствии смешанного реактива (дифенилкарбазид и ортофенантролин) в кислой среде. На рис. 1 представлены полученные спектры. Спектры поглощения стандартных растворов измеряли на UV Cary 60 Agilent Technology в интервале длин волн от 200 до 800 нм, используя кюветы с толщиной рабочего слоя $l = 10$ мм.

Как видно, спектры комплексов достаточно сильно перекрываются, но условие аддитивности в этом случае выполняется. Прямое измерение высоты сигнала и определение концентраций хрома (VI) и железа (III) невозможно. Для выделения индивидуальных сигналов хрома (VI) и железа (III) из общего контура применяли метод подгонки кривых. Применение метода подгонки кривых требует предварительного анализа формы индивидуальных сигналов и подбор оптимальных математических моделей.

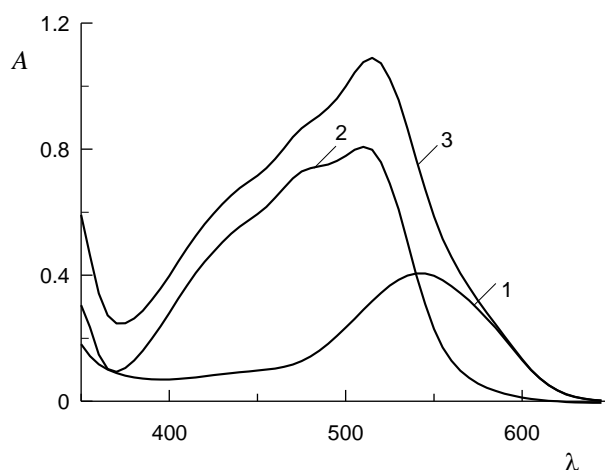


Рис. 1. Спектры поглощения окрашенных комплексов: 1 – хрома (VI) и дифенилкарбазид; 2 – железа (III) и ортофенантролина; 3 – хрома (VI) и железа (III) при совместном присутствии со смешанным реактивом (дифенилкарбазид и ортофенантролин)

Перед обработкой кривых необходимо провести вычитание базовой линии, поскольку метод разрешения очень чувствителен даже к небольшим искажениям формы кривой. Учет базовой линии как индивидуальных сигналов, так и совместных контуров проводили линейной интерполяцией в программе Assayer (рис. 2), разработанной на основе работ [4, 9]. Данная программа также была использована для оценки параметров формы и положения индивидуальных сигналов.

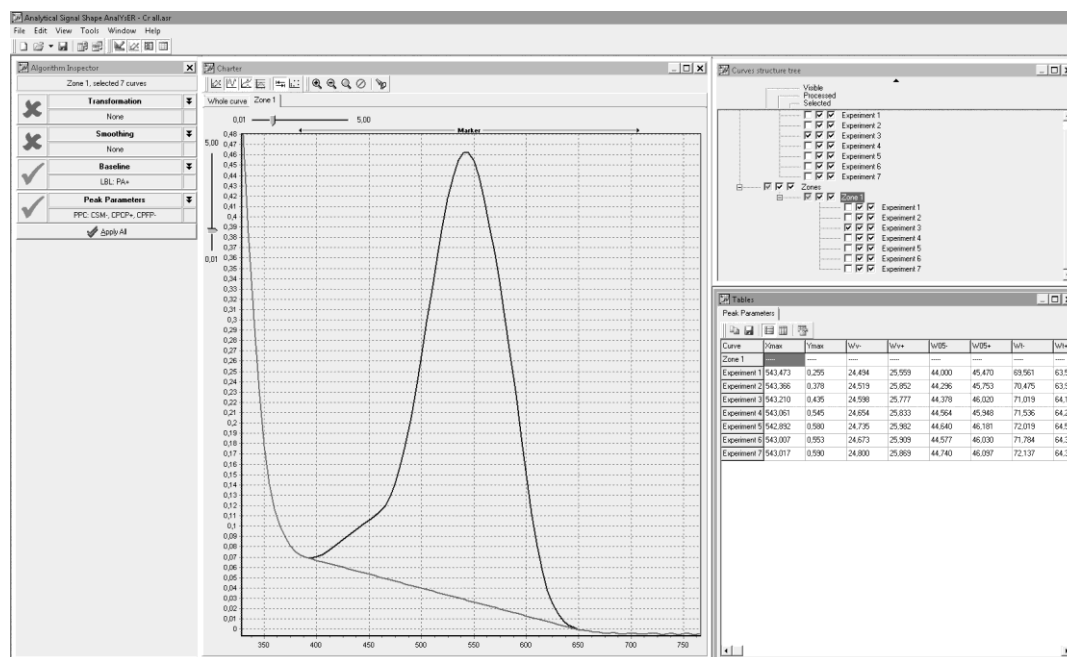


Рис. 2. Оболочка программы Assayer

В программе Assayer получили индивидуальные спектрофотометрические сигналы хрома (VI) и железа (III) и рассчитали их основные параметры [10–13] (табл. 1). Параметры сигналов были использованы в качестве начальных значений при разрешении суммарного сигнала хрома (VI) и железа (III) со смешанным реактивом и при подборе оптимальных математических моделей.

Таблица 1. Основные параметры спектров поглощения хрома (VI) с дифенилкарбазидом и железа (III) с ортофенантролином

Параметры сигналов		Полученные значения	
		Cr (VI)	Fe (III)
Несимметричность	s	0,02	–0,50
Несимметричность	s'	0,52	0,25
Ширина пика на полувысоте	W	90,38	116,61
Острровершинность	v	0,44	0,44
Хвостатость (общая)	t	0,33	0,29
Положение максимума, нм	λ_{max}	543,15	510,38

Для моделирования индивидуальных сигналов Cr (VI) и Fe (III) выбрали функции, представленные в табл. 2. Поскольку сигнал хрома (VI) является симметричным, то было предложено использовать симметричный пик Гаусса. В случае железа (III) сигнал имеет сложную несимметричную форму, поэтому исследовали ряд моделей, которые получали на основе системы модификации и конструирования базовых функций (Гаусса, производной логисты и Коши), предложенной в работах [4–7]. Аппроксимацию индивидуальных сигналов с помощью различных математических моделей проводили в программах Grapher и Statistica.

Таблица 2. Результаты аппроксимации спектров поглощения Cr (VI) и Fe (III) с помощью различных эмпирических моделей (PG – симметричный пик Гаусса, PM_{s1}G, PM_{x1s1}G, PM_{s1}L, PM_{s1}C – несимметричная модификация пика Гаусса, производной логисты и Коши)

Аналитический сигнал	Математическая модель аналитических сигналов в форме пика в нормированном к единичной ширине и высоте пика виде		Коэффициент корреляции R
Cr (VI)	PG	$^1 q = 2^{-4p^2}$	0,993
Fe (III)	PM _{s1} G	$^2 q = 2^{-\left(\frac{p-s p }{1-s^2}\right)^2}$	0,994
	PM _{s1} L	$q = \cosh^{-2}\left(\left(\log \sqrt{2} + 1\right) \cdot \frac{p-s p }{1-s^2}\right)$	0,987
	PM _{s1} C	$q = \frac{1}{1 + \left(\frac{p-s p }{1-s^2}\right)^2}$	0,970
	PM _{x1s1} G	$^3 q = 2^{-\left 2\frac{p-s p }{1-s^2}\right ^{2c_1}}$	0,996

¹ $q = \frac{y}{y_{\max}}$, $p = \frac{x - x_{\max}}{W}$, где y_{\max} – высота пика; x_{\max} – положение пика; W – ширина пика на высоте

равной половине от максимальной;

² s – параметр несимметричности сигнала;

³ c_1 – параметр функций, изменяющий форму пика в области вершины и хвоста

Как видно из табл. 2, наилучшее совпадение экспериментального сигнала железа (III) и рассчитанного теоретически наблюдается для модели PM_{x1s1}G ($R = 0,996$). На рис. 3 показаны индивидуальные спектры поглощения хрома (VI) с дифенилкарбазидом и железа (III) с ортофенантролином, а также их аппроксимация с помощью выбранных оптимальных эмпирических моделей.

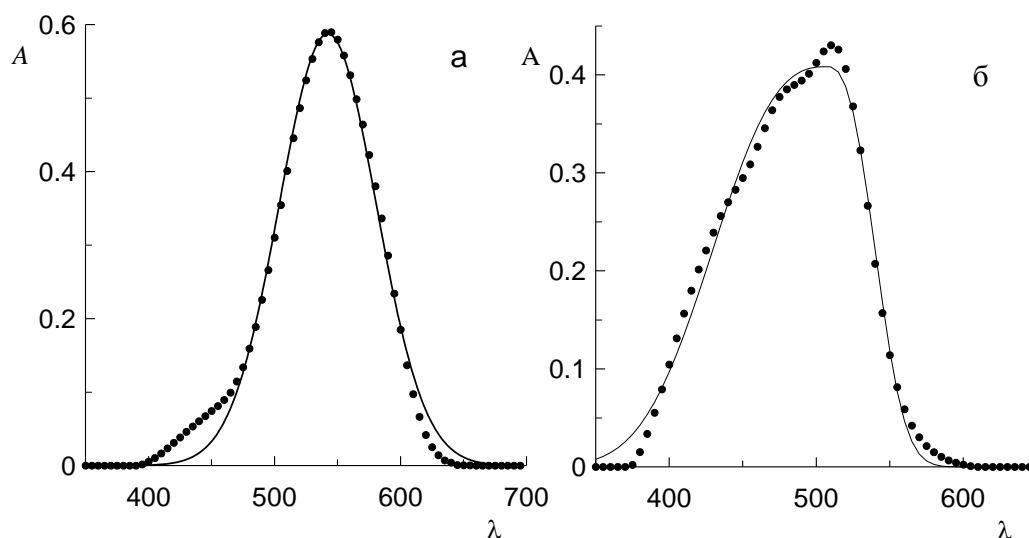


Рис. 3. Спектры поглощения: (а) хрома (VI) с дифенилкарбазидом и аппроксимация с помощью симметричного функции Гаусса и (б) железа (III) с ортофенантролином и аппроксимация с помощью функции PM_{x1s1}G (точки – экспериментальные спектры поглощения, линия – аппроксимация с помощью эмпирических функций)

Полученная предварительная информация о форме и положении индивидуальных сигналов хрома и железа (табл. 1) и адекватных математических моделях этих сигналов

(табл. 2) была использована при разрешении серии сигналов хрома и железа со смешанным реактивом. На рис. 4 представлен пример разрешения совместного контура хрома (VI) и железа (III) со смешанным реактивом в программе Resolution.

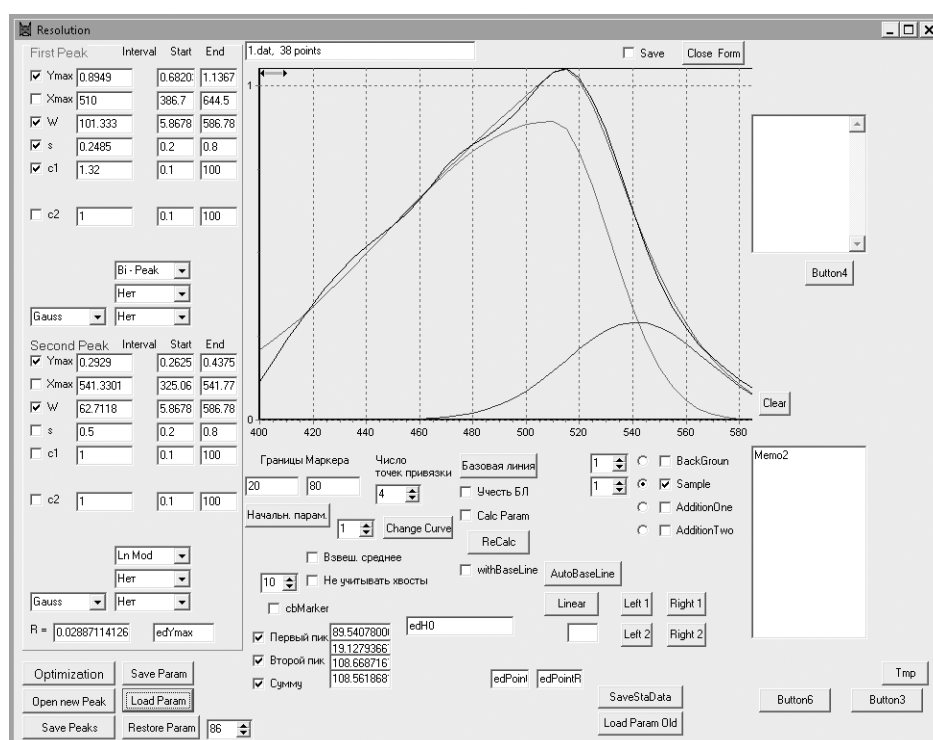


Рис. 4. Разрешение совместного спектрофотометрического контура хрома (VI) и железа (III) со смешанным реактивом с использованием программы Resolution

В результате проведенного разрешения наблюдается удовлетворительное совпадение рассчитанного контура с экспериментальным.

Для оценки правильности предлагаемой методики совместного определения хрома (VI) и железа (III) использовали модельные смеси с различным содержанием их в смеси. Концентрации рассчитывали на основе известных градуировочных характеристик индивидуальных спектров поглощения и высоты сигналов, полученных после разрешения. В табл. 3 приведены результаты оценки концентрации хрома (VI) и железа (III) методом «введено-найдено». Найдено, что ошибка определения концентраций не превышает 11 %.

Таблица 3. Результаты оценки концентраций хрома (VI) и железа (III) методом «введено-найдено»

Введено		Найдено		Δ , %	
C_{Cr} , мг/мл	C_{Fe} , мг/мл	C_{Cr} , мг/мл	C_{Fe} , мг/мл	C_{Cr} , мг/мл	C_{Fe} , мг/мл
0,0006	0,0060	0,0006	0,0058	0	3,3
0,0009	0,0053	0,0009	0,0047	0	11
0,0010	0,0046	0,0009	0,0045	10,0	2,2
0,0013	0,0043	0,0012	0,0046	7,7	6,9

Таким образом, в работе впервые показана возможность спектрофотометрического определения хрома (VI) и железа (III) со смешанным реактивом с применением разрешения их совместного сигнала методом подгонки кривых. Для адекватного применения метода требуется предварительная информация об индивидуальных сигналах и использование эффективных математических моделей. Предлагаемая методика может быть использована для контроля содержания железа (III) и хрома (VI) в природных и сточных водах. Применение математических

приемов обработки расширяет возможности фотометрических методов анализа, позволяет избежать химических стадий пробоподготовки, использования дорогостоящего оборудования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лаврухина А.К. Аналитическая химия хрома. – Л.: Химия, 1979. – 213 с.
2. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1974. – 335 с.
3. Abdollahi H. Simultaneous spectrophotometric determination of chromium (VI) and iron (III) with chromogenic mixed reagents by H-point standard addition method and partial least squares regression // *Analytica Chimica Acta*. – 2001. – V. 442. – P. 327–336.
4. Романенко С.В. Феноменологическое моделирование аналитических сигналов в форме пиков: дис. ... д-ра хим. наук. – Томск: Томский политехнический университет, 2006. – 436 с.
5. Romanenko S.V., Stromberg A.G., Selivanova E.V., Romanenko E.S. Resolution of the overlapping peaks in the case of linear sweep anodic stripping voltammetry via curve fitting // *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. – 2004. – V. 73. – Issue 1. – P. 7–13.
6. Romanenko S.V., Stromberg A.G., Pushkareva T.N. Modeling of analytical peaks: Peaks properties and basic peak functions // *Anal. Chim. Acta*. – 2006. – V. 580. – P. 99–106.
7. Romanenko S.V., Stromberg A.G. Modelling of analytical peaks. Peaks modifications // *Anal. Chim. Acta*. – 2007. – V. 581. – P. 343–354.
8. Romanenko S.V., Stromberg A.G. Classification of mathematical models of peak-shaped analytical signals // *J. Anal. Chem.* – 2000. – V. 55. – № 11. – P. 1024–1028. Translated from *Zhurnal Analiticheskoi Khimii*. – 2000. – V. 55. – № 11. – P. 1144–1148.
9. Ларин С.Л. Оценивание систематической погрешности обработки аналитических сигналов в инверсионной вольтамперометрии: дис. ... канд. хим. наук. – Томск: Томский политехнический университет, 2004. – 133 с.
10. Романенко Э.С. Развитие и систематическое сравнение способов характеристики свойств аналитических сигналов в виде пиков на примере инверсионной вольтамперометрии: дис. ... канд. хим. наук. – Томск: Томский политехнический университет, 2004. – 133 с.
11. Ларионова Е.В. Моделирование аналитического сигнала в вольтамперометрии на пленочных электродах для обратимых электродных процессов при разрешении перекрывающихся сигналов: дис. ... канд. хим. наук. – Томск: Томский политехнический университет, 2004. – 133 с.
12. Stromberg A.G., Romanenko S.V., Romanenko E.S. Systematic Study of Elementary Models of Analytical Signals in the Form of Peaks and Waves // *J. Anal. Chem.* – 2000. – V. 55. – P. 615–625. Translated from *Zhurnal Analiticheskoi Khimii*. – 2000. – V. 55. – P. 687–697.
13. Stromberg A.G., Selivanova E.V., Romanenko S.V. Simulation of Asymmetric Peak-Shaped Analytical Signals by the Frame Representation of Their Shape Using Stripping Voltammetry as an Example // *J. Anal. Chem.* – 2004. – V. 59. – P. 742–748. Translated from *Zhurnal Analiticheskoi Khimii*. – 2004. – V. 59. – P. 832–838.

Поступила 29.01.2015 г.